

002534001

WPI Acc No: 80-52025C/198030

Purification of hydrated uranium peroxide - comprises digesting uranium ore in acid and complexing agent, adjusting pH and reacting with peroxide

Patent Assignee: GARDINIER INC (GARD-N)

Inventor: LEEFEVER J A; PYMAN R L

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
FR 2438623	A	19800613					198030 B

Priority Applications (No Type Date): FR 801450 A 19800123

Abstract (Basic): FR 2438623 A

Method for the purificn. of hydrated uranium peroxide comprises (a) digesting a uranium concentrate in aq. acid soln. in the presence of a fluoride complexing agent to obtain an aq. soln. of uranium; (b) adjusting the pH of the soln. to 1-3; (c) reacting the soln. with a peroxide to ppt. hydrated uranium VI peroxide and sepg. the ppt.

The ppt. conforms to all the 'yellow cake' standards and is obtd. economically. Pref. the acid used is nitric acid, the fluoride complexing is an Al cpd. and the peroxide is H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The pH is adjusted to 1-3 (2) using aq. NH<sub>4</sub>OH after filtering the soln. obtd. from the digestion step.

Derwent Class: E31; K05; M25

International Patent Class (Additional): C01B-015/04

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

2 438 623

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 01450**

(54) Procédé de purification du peroxyde hydraté d'uranium VI.

(51) Classification internationale. (Int. Cl 3) C 01 B 15/047.

(22) Date de dépôt ..... 23 janvier 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 27 juin 1978, n. 919.557.*

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 19 du 9-5-1980.

(71) Déposant : Société dite : GARDINIER, INC., résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

(72) Invention de : Ronald L. Pyman et Jo Anne LeFever.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Plasseraud, 84, rue d'Amsterdam, 75009 Paris.

Deuxième demande divisionnaire bénéficiant de la date de dépôt du 25 juin 1979 de  
la demande de brevet initiale n. 79.16299 (article 14 de la loi modifiée du 2 janvier  
2 janvier 1968).

- 1 -

Procédé de purification du peroxyde hydraté d'uranium VI

La présente invention a pour objet un procédé de purification du peroxyde hydraté d'uranium VI.

On dispose dans certains cas de peroxyde d'uranium VI ne répondant pas aux exigences de l'industrie à l'égard de la matière première dénommée "yellow cake" ou "oxyde jaune". Les spécifications imposées par l'industrie proviennent des raffineurs d'uranium eux-mêmes et définissent les teneurs maximales en impuretés que l'industriel accepte dans ses matières premières. Ainsi, par exemple, la raffinerie américaine Kerr-McGee exige pour le "yellow cake" une teneur maximum en fluorure de 0,15 % en poids par rapport à l'uranium. Les teneurs maximales des autres impuretés, toujours en poids et par rapport à l'uranium contenu dans la matière première, sont entre autres de 1,00% pour le fer et 1,00% pour le calcium. Ce peroxyde insuffisamment purifié peut par exemple être obtenu à partir du tétrafluorure d'uranium hydraté, par digestion acide avec un agent de précipitation des fluorures, filtrage, ajustement du pH et traitement de la solution aqueuse d'uranium par le peroxyde d'hydrogène pour précipiter le peroxyde d'uranium VI qu'on sépare par filtration ou centrifugation.

La présente invention vise à fournir un procédé économique de purification pour préparer un peroxyde d'uranium VI répondant aux exigences concernant le "yellow cake".

Dans ce but, l'invention propose un procédé de purification du peroxyde hydraté d'uranium VI, caractérisé en ce que :

(a) on fait digérer un concentré d'uranium dans une solution aqueuse acide en présence d'un agent complexant les fluorures de façon à obtenir une solution aqueuse d'uranium,

(b) on ajuste le pH de la solution aqueuse d'uranium à une valeur comprise entre 1 et 3 environ,

(c) on fait réagir la solution aqueuse d'uranium ainsi obtenue avec un peroxyde pour précipiter le peroxyde hydraté d'uranium VI, et

- 2 -

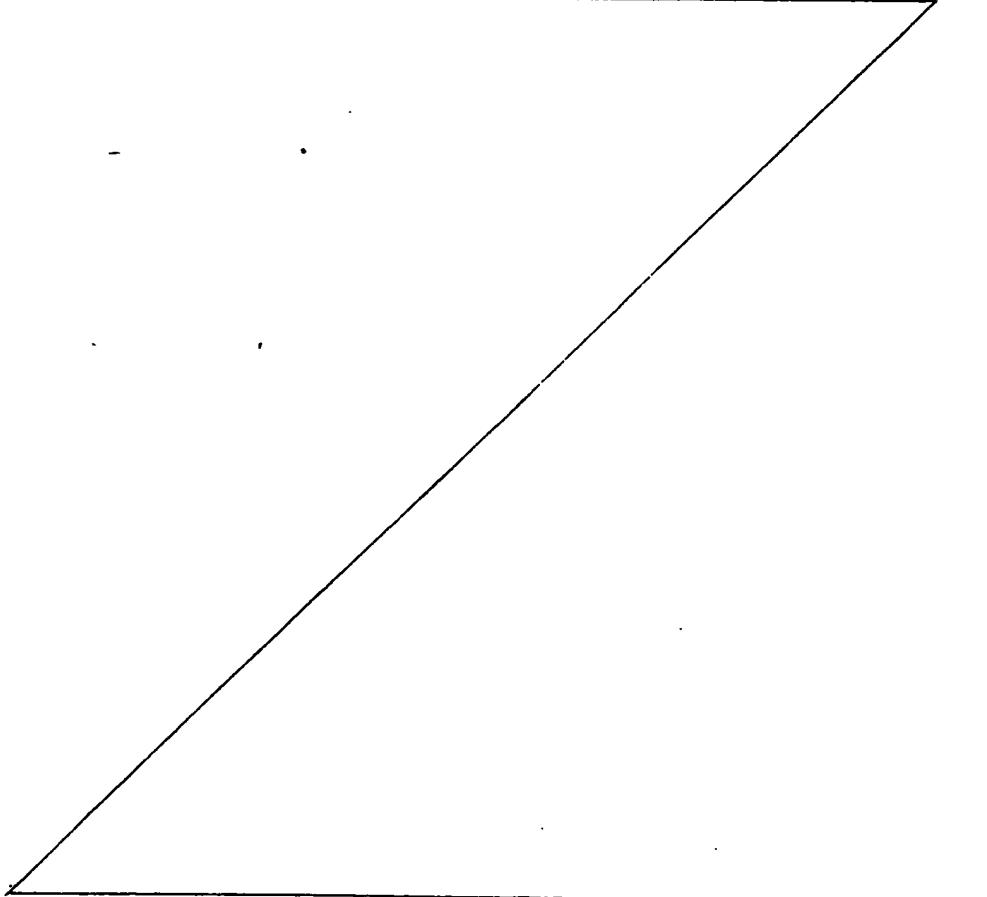
(d) on prépare le peroxyde hydraté d'uranium VI précipité.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit d'un mode d'exécution dans 5 lequel le procédé revendiqué constitue le second stade d'un cycle opératoire complet. La description se réfère aux dessins annexés, dans lesquels :

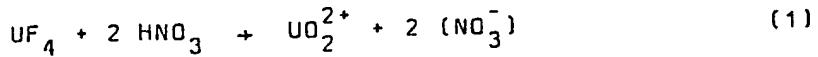
- la figure 1 représente schématiquement un cycle opératoire complet dans un mode de réalisation avantageux 10 de l'invention, et

- la figure 2 représente schématiquement une installation de mise en oeuvre du cycle opératoire.

Dans le procédé illustré schématiquement sur 15 les figures qui sera maintenant décrit, on soumet le tétrafluorure hydraté d'uranium impur à digestion dans une solution acide, en présence d'un agent précipitant les fluorures



(phase 1 sur la figure 1). Pour cette digestion, on utilise de préférence de l'acide nitrique, et par exemple de l'acide nitrique à une concentration de 55 à 70%. De préférence, également, on favorise la digestion en agitant la solution acide. Il est également avantageux de faire digérer à température élevée, par exemple entre 90 et 120°C environ. L'acide nitrique sera de préférence utilisé en excès par rapport à la quantité théorique telle que définie par l'équation non équilibrée ci-après :



Ainsi, par exemple, on utilisera avec avantage au moins 2 à 3 fois la quantité théorique d'acide nitrique telle que définie par l'équation (1) ci-dessus.

L'agent de précipitation des fluorures a pour rôle d'écartier les ions fluorures de la solution réactive une fois le tétrafluorure d'uranium digéré. On peut utiliser à cet effet tout composé qui se combine aux ions fluorures pour constituer un composé fluoré insoluble. On peut par exemple utiliser des composés alcalino-terreux qui constituent des fluorures insolubles en solution acide, en tant qu'agent de précipitation des fluorures. Parmi les composés alcalino-terreux appropriés, on peut citer les composés qui sont eux-mêmes solubles mais constituent des fluorures alcalino-terreux insolubles en solution acide. Ces fluorures alcalino-terreux insolubles comportent le fluorure de calcium et le fluorure de baryum, bien que ce dernier soit légèrement soluble et ne soit donc pas le fluorure préféré. Parmi les agents de précipitation avantageux, on peut citer les composés solubles du calcium, tels que le chlorure de calcium, le nitrate de calcium, l'oxyde de calcium ou l'hydroxyde de calcium. On utilisera avantageusement une quantité d'agent de précipitation des fluorures dépassant la quantité stoechiométriquement nécessaire.

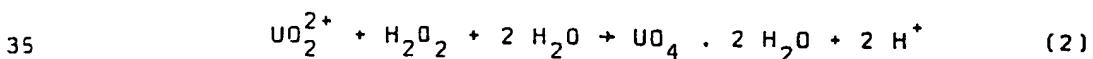
On devra choisir l'agent de précipitation des fluorures destiné à écarter les fluorures de la solution de réaction au cours de la phase 1, en tenant compte de son effet éventuel sur la pureté ultérieure du peroxyde d'uranium-VI. Si par exemple on utilise un excès de composé alcalino-terreux, il faut faire disparaître les cations alcalino-terreux résiduels avant de précipiter le peroxyde d'uranium-VI. En effet, des concentrations élevées de cations alcalino-terreux dans la solution aqueuse

d'uranium provoqueraient une co-précipitation avec le peroxyde d'uranium-VI. On utilise, pour écarter les cations alcalino-terreux résiduels, un réactif qui forme un composé alcalino-terreux insoluble. Si par exemple on utilise un composé de calcium en tant qu'agent de précipitation des fluorures, on peut avantageusement utiliser l'acide sulfurique (qui constitue du sulfate de calcium insoluble) pour faire disparaître les cations calcium résiduels. Il suffit d'ajouter une quantité stoechiométrique d'acide sulfurique à la solution aqueuse d'uranium pour précipiter les cations de calcium résiduels après précipitation des fluorures.

La suspension contenant le précipité de fluorure, le précipité de cations alcalino-terreux résiduels et les insolubles éventuels est refroidie à une température inférieure à 10°C, puis on sépare les composants solides et liquides, par exemple par filtration (phase 2 sur les figures). Les solides séparés, c'est-à-dire le fluorure précipité et les cations alcalino-terreux, ainsi que tous autres insolubles éventuels, sont lavés à l'aide d'une petite quantité d'eau qui est ensuite ajoutée au filtrat. Les solides séparés sont ensuite rejetés.

On porte ensuite le pH à une valeur comprise entre 1 et 3 environ. Telle qu'on l'utilise dans la présente demande, l'expression "pH de 1 à 3 environ" implique qu'on peut aller de pH 0,5 à pH 3,5. Avantageusement, on porte le pH de la solution de réaction refroidie à 2 environ. On peut par exemple éléver le pH de la solution aqueuse d'uranium par adjonction d'hydroxyde d'ammonium (phase 3).

On traite alors la solution aqueuse d'uranium par du peroxyde en maintenant le pH au niveau voulu. Il y a précipitation de peroxyde d'uranium-VI (phase 3). On utilise de préférence à cet effet le peroxyde d'hydrogène. De préférence également, ce réactif est utilisé en excès, par exemple en quantité égale à environ deux fois la quantité stoechiométrique telle que définie par l'équation ci-après :



On agite la solution aqueuse d'uranium durant et après l'addition du peroxyde afin d'assurer une précipitation complète du peroxyde d'uranium-VI. Ainsi par exemple, on peut agiter la solution aqueuse d'uranium pendant 1 heure après l'addition du

peroxyde pour assurer une précipitation complète.

Le mélange de réaction est ensuite fractionné par filtration ou centrifugation (phase 4) ; le précipité jaune de peroxyde d'uranium-VI est lavé à l'eau. Ce précipité jaune de peroxyde d'uranium-VI est couramment désigné sous le nom de "yellow cake" (gâteau jaune) lorsqu'il répond aux normes de pureté. Le filtrat obtenu lors de la séparation est rejeté. Le gâteau de filtration humide de peroxyde d'uranium-VI contient en général 0,5 à 1,0% environ en poids de fluor.

10 Dans la plupart des cas, le gâteau de filtration humide de peroxyde d'uranium-VI est soumis à un second stade de purification. Toutefois, suivant un aspect de l'invention, il arrive que l'on puisse supprimer le second stade de purification, cette suppression dépendant de la nature et de la quantité des impuretés 15 présentes dans le tétrafluorure hydraté d'uranium de départ. En d'autres termes, selon la nature et la teneur des impuretés présentes dans la matière première, le peroxyde d'uranium-VI obtenu au premier stade de purification répond ou non aux exigences posées habituellement à la matière première dénommée "yellow cake" et peut ou non être utilisé sans autre purification.

20 Il se peut qu'on dispose d'un peroxyde d'uranium VI ne répondant pas aux normes du "yellow cake" et provenant d'une source autre que le premier stade qui vient d'être défini. La présente invention envisage la purification du peroxyde 25 d'uranium à l'aide du second stade de purification qui sera maintenant décrit, qu'il provienne ou non du premier stade décrit plus haut.

Au cours de ce second stade opératoire, le peroxyde d'uranium-VI humide obtenu à l'issue du premier stade ou provenant 30 d'une autre origine est dissous dans un mélange acide en présence d'un agent complexant des fluorures. Ici encore, la digestion est de préférence réalisée sous agitation et à température élevée (phase 5 sur les figures). Au cours de la digestion de ce second stade de purification, on utilise encore avantagéusement du l'acide nitrique, à une concentration qui est par exemple de 55 à 70% en poids. L'agent complexant des fluorures 35 peut être choisi parmi tous les composés qui donnent naissance à un complexe fluoré soluble. L'agent complexant des fluorures

a pour rôle de complexer et d'éliminer les ions fluorures de la solution de réaction lorsque le peroxyde d'uranium-VI du premier stade est mis en solution. Par exemple, on peut utiliser les composés d'aluminium susceptible de former un complexe de fluorure d'aluminium soluble, tels que  $\text{Al F}_6^{3-}$  en solution acide en tant qu'agent complexant des fluorures. Parmi les composés d'aluminium appropriés, on peut citer le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'oxyde d'aluminium ou l'hydroxyde d'aluminium et le sulfate d'aluminium. Parmi ces composés, l'hydroxyde d'aluminium semble le plus avantageux en tant qu'agent complexant des fluorures. On peut également utiliser les composés de bore susceptibles de former des complexes solubles de fluorures de bore, notamment l'acide borique.

A ce second stade de purification, il est avantageux d'utiliser un excès d'acide pour la digestion du peroxyde d'uranium-VI. Ainsi par exemple, si l'acide est l'acide nitrique, on travaillera avec au moins deux fois la quantité stoechiométriquement nécessaire pour former le nitrate d'uranyle  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ . De même, on utilisera avantageusement un excès de l'agent complexant des fluorures et même, de préférence, un grand excès. Ainsi par exemple, on peut utiliser au moins huit fois la quantité théorique nécessaire pour complexer le fluor restant dans le mélange de réaction. Mais, comme la concentration des ions fluorures dans le mélange de réaction du second stade de purification est très inférieure à celle du premier stade, la quantité d'agent complexant nécessaire est beaucoup plus faible. Au premier stade de purification, la teneur en ions fluorures du tétrafluorure d'uranium impur soumis à digestion se situe dans l'intervalle d'environ 20 à 25% en poids. Par contre, la teneur en ions fluorures du peroxyde d'uranium impur soumis à digestion au second stade de purification n'est que d'environ 1% en poids. A ces faibles concentrations en ions fluorures, même un excès de sulfate d'aluminium représentant huit fois la quantité théorique ne conduit pas à l'introduction gênante de grandes quantités d'ions sulfates dans le mélange de réaction. Par conséquent, au second stade de purification, il n'est pas nécessaire d'éliminer les ions de complexant en excès de la solution aqueuse d'uranium après digestion.

Après digestion du peroxyde d'uranium-VI dans la

solution acide en présence d'un agent complexant des fluorures (phase 5), la solution est refroidie, de préférence à une température inférieure à 40°C, et on sépare les solides non dissous, par exemple par filtration ou centrifugation. Le pH est porté, 5 à l'aide d'un réactif alcalin, jusqu'à un niveau compris entre 1 et 3 environ (phase 6). Un réactif alcalin avantageux pour ce réglage du pH de la solution de réaction est l'hydroxyde d'ammonium.

On traite ensuite la solution aqueuse d'uranium par 10 un excès de peroxyde, sous agitation, en maintenant son pH entre 1 et 3 environ (phase 6). Le peroxyde préféré pour ce traitement est le peroxyde d'hydrogène qu'on utilisera avantageusement en quantité d'environ 2 fois la quantité stoechiométriquement nécessaire selon l'équation (2) ci-dessus pour précipiter totalement le peroxyde d'uranium-VI. Pour assurer une précipitation complète de ce peroxyde, on agite la dispersion pendant au moins 15 1 heure. On soumet ensuite le mélange réactif à filtration ou centrifugation (phase 7) et on lave le gâteau de filtration, qui constitue le produit purifié, avec une petite quantité d'eau 20 avant de le sécher (phase 8). Le filtrat peut être récupéré avec l'eau de lavage et utilisé comme eau de dilution au premier stade du procédé de purification. On constate que le "yellow cake" purifié contient 97 à 99% environ en poids de l'uranium contenu à l'origine dans la matière première.

25 On donnera maintenant un exemple destiné à illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

Premier stade de purification : On mélange le tétrafluorure hydraté d'uranium impur à une bouillie d'hydroxyde de calcium à une température de 105°C en agitant les réactifs pendant environ 10 minutes. On ajoute de l'acide nitrique à la bouillie, à 105°C, et on agite le mélange pendant 15 minutes environ. On utilise trois fois la quantité d'acide nitrique stoechiométriquement nécessaire pour former du nitrate d'uranium. Quant à l'hydroxyde de calcium, on en ajoute une quantité égale à deux fois celle stoechiométriquement pour précipiter le fluorure présent dans le matériau de départ sous forme de  $\text{CaF}_2$ . Puis on précipite les cations de calcium en excès contenus dans la solution, sous forme de sulfate de calcium, par addition d'acide sulfurique en quantité stoechiométrique.

30 La suspension résultante est diluée à l'eau pour

faciliter la filtration, puis refroidie à une température inférieure à environ 40°C et filtrée pour séparer le sulfate de calcium précipité et le fluorure de calcium, ainsi que tous insolubles. Le gâteau de filtration est lavé à l'aide d'une petite quantité d'eau et l'eau de lavage est ajoutée au filtrat. Le gâteau de filtrage est ensuite rejeté. La solution de nitrate d'uranyle est ensuite amenée à pH 2 par addition d'hydroxyde d'ammonium.

On mélange le filtrat et l'eau de lavage contenant l'uranium, maintenant à pH 2, dans un récipient sous agitation avec deux fois la quantité de peroxyde d'hydrogène stoechiométriquement nécessaire pour former du peroxyde d'uranium-VI, en maintenant le pH à 2 par addition d'hydroxyde d'ammonium. On agite le mélange de réaction pendant plus d'une heure après addition de la totalité du peroxyde d'hydrogène afin d'assurer une précipitation complète du peroxyde d'uranium-VI, puis on filtre.

On rejette le filtrat et on soumet le gâteau de filtration humide de peroxyde d'uranium-VI à purification au cours d'un second stade opératoire. Le gâteau de filtration humide de peroxyde d'uranium-VI contient 0,5 à 1,0 % environ de fluorure.  
Second stade de purification : On dissout le gâteau humide de filtration de peroxyde d'uranium-VI dans un mélange d'acide nitrique à 55% et d'hydroxyde d'aluminium, à une température de 105°C. On agite pendant 15mn environ. L'acide nitrique est utilisé en quantité représentant 2 fois la quantité stoechiométrique selon l'équation (1) pour former le nitrate d'uranyle et l'hydroxyde d'aluminium en quantité de 8 fois la quantité stoechiométriquement nécessaire pour complexer le fluorure contenu dans le peroxyde d'uranium-VI à l'état d' $\text{AlF}_6^{3-}$ .

Après dissolution du gâteau de peroxyde d'uranium-VI dans la solution acide, on refroidit cette solution à une température inférieure à 40°C et on la filtre. On rejette le filtrat et on ajuste la solution de nitrate d'uranyle. Comme au premier stade opératoire, on précipite l'uranium de cette solution par addition d'une quantité de peroxyde d'hydrogène égale à 2 fois la quantité stoechiométriquement nécessaire pour précipiter complètement l'uranium à l'état de peroxyde d'uranium-VI, en maintenant la solution à pH 2 par addition d'hydroxyde d'ammonium.

On agite la dispersion obtenue pendant plus d'une heure,

on la filtre et on sèche à 105°C pendant 2 heures environ le gâteau de filtration qui constitue le "yellow cake" ou "oxyde jaune" purifié. Le filtrat est recueilli pour servir d'eau de dilution au premier stade du procédé de purification. On a constaté que l' "oxyde jaune" purifié contient 97 à 98% de l'uranium présent dans le tétrafluorure hydraté d'uranium qui a servi de produit de départ.

Le processus suivant le présent exemple a été répété trois fois. On a analysé le produit obtenu chaque fois et on a trouvé les résultats suivants, les pourcentages étant exprimés en poids.

	U	F	Al	Ca	Fe	Mg	Rendement en U
UF <sub>4</sub> hydraté	13,40	18,26	0,32	0,13	0,69	0,03	
Peroxyde d'uranium-VI purifié	64,92 65,29 67,58 63,45	0,02 0,00 0,01 0,01	0,03 0,20 0,62 0,38	0,06 0,09 0,01 0,02	0,71 1,42 0,53 1,62	0,0 0,11 0,0 0,11	98,4 98,4 97,8 97,1

On constate que chacun de ces produits répond aux normes requises pour un "oxyde jaune" telles que celles fixées par Kerr-McGee Corporation, qui sont les suivantes :

Spécifications limites pour le peroxyde d'uranium hydraté sous forme d'oxyde jaune :

Minimum % U	% maximum d'impuretés (Base U)		
	F	Al	Ca
62,5	0,15	-	1,00

On voit que le procédé selon l'invention permet de purifier le tétrafluorure hydraté d'uranium et d'obtenir un peroxyde hydraté d'uranium-VI avec tous les avantages annoncés.

L'invention ne se limite évidemment pas aux modes de réalisation décrits ci-dessus à titre d'exemples et l'homme de l'art peut y apporter des modifications sans pour autant sortir du cadre des revendications ci-après.

- 10 -

REVENDICATIONS

1. Procédé de purification du peroxyde hydraté d'uranium VI, caractérisé en ce que :
  - (a) on fait digérer un concentré d'uranium dans une solution aqueuse acide en présence d'un agent complexant les fluorures de façon à obtenir une solution aqueuse d'uranium,
  - (b) on ajuste le pH de la solution aqueuse d'uranium à une valeur comprise entre 1 et 3 environ,
  - (c) on fait réagir la solution aqueuse d'uranium ainsi obtenue avec un peroxyde pour précipiter le peroxyde hydraté d'uranium VI, et
  - (d) on sépare le peroxyde hydraté d'uranium VI précipité.
- 15 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide utilisé est l'acide nitrique.
3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'agent complexant les fluorures est un composé d'aluminium.
- 20 4. Procédé suivant la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le peroxyde est le peroxyde d'hydrogène.
5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on maintient le pH de la solution aqueuse d'uranium à une valeur de 1 à 3 environ au cours de la réaction de l'étape (c).
- 25 6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on filtre la solution aqueuse d'uranium de l'étape (a) pour écarter les insolubles avant d'ajuster le pH de la solution au cours de l'étape (b).
- 30 7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on filtre la solution aqueuse d'uranium provenant de l'étape (b) pour écarter les insolubles avant de faire réagir la solution au cours de l'étape (c), le pH de la solution étant avantageusement maintenu à une valeur de 1 à 3 environ au cours de la filtration.

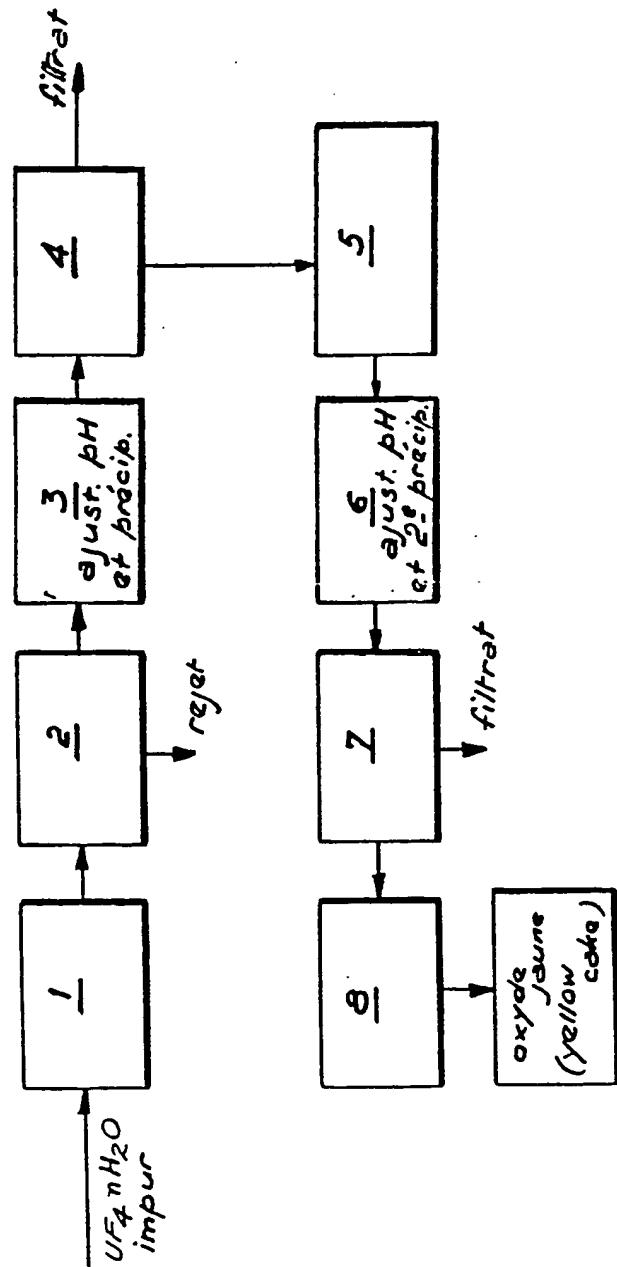
Fig. 1.

Fig. 2.